

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144376

(P2000-144376A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C	14/06	C 2 3 C 14/06	A 3 C 0 4 6
B 2 3 B	27/14	B 2 3 B 27/14	A 3 J 0 4 4
F 0 2 F	5/00	F 0 2 F 5/00	E 4 K 0 2 9
F 1 6 J	9/26	F 1 6 J 9/26	C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-328220

(22) 出願日 平成10年11月18日 (1998.11.18)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 入江 美紀

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

Fターム (参考) 3C046 FF09 FF13 FF16 FF25 FF27

3J044 AA02 BB28 BB30 BB40 CB40

DA09

4K029 AA02 AA04 BA58 BB02 BB07

BC01 BC02 BD03 BD04 BD05

EA01

(54) 【発明の名称】 摺動特性の良好な皮膜

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐焼き付き性及び耐酸化性を向上、並びに、摩擦係数の低減化という全ての摺動特性の向上を図る皮膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 Cr、Ti、Al、Vの窒化物うち少なくとも2種の金属窒化物から構成される複合体であり、この複合体が示すX線回折ピークであって、上記複合体を構成するそれぞれの金属窒化物の(111)面及び(200)面のX線回折ピーク間に生じるX線回折ピークの強さ($I_{(111)}$ 及び $I_{(200)}$)の強度比 $I_{(111)} / I_{(200)}$ を3~6とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr、Ti、Al、Vの窒化物うち少なくとも2種の金属窒化物から構成される複合体であり、この複合体が示すX線回折ピークであって、上記複合体を構成するそれぞれの金属窒化物の(111)面及び(200)面のX線回折ピーク間に生じるX線回折ピークの強さ($I_{(111)}$ 及び $I_{(200)}$)の強度比 $I_{(111)}/I_{(200)}$ が3~6である硬質皮膜。

【請求項2】 請求項1にかかる硬質皮膜を構成する各金属窒化物が交互に積み重ねられて積層体を形成し、その一層あたりの膜厚が1~600nmである積層硬質皮膜。

【請求項3】 請求項1にかかる硬質皮膜を構成する各金属窒化物が粒状で複合して粒状複合体を形成し、その各粒子の粒径が0.4~600nmである粒状複合硬質皮膜。

【請求項4】 膜厚が1nm~30μmである請求項1に記載の硬質皮膜。

【請求項5】 積層体全体の膜厚が1nm~30μmである請求項2に記載の積層硬質皮膜。

【請求項6】 粒状複合体全体の膜厚が1nm~30μmである請求項3に記載の粒状複合硬質皮膜。

【請求項7】 請求項1若しくは4に記載の硬質皮膜、請求項2若しくは5に記載の積層硬質皮膜、又は、請求項3又は6に記載の粒状複合硬質皮膜のいずれかを表面に被覆した超硬合金、サーメット、セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金を用いてなる切削工具。

【請求項8】 請求項1若しくは4に記載の硬質皮膜、請求項2若しくは5に記載の積層硬質皮膜、又は、請求項3又は6に記載の粒状複合硬質皮膜のいずれかを表面に被覆した超硬合金、サーメット、セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金を用いてなる機械部品。

【請求項9】 請求項1若しくは4に記載の硬質皮膜、請求項2若しくは5に記載の積層硬質皮膜、又は、請求項3又は6に記載の粒状複合硬質皮膜のいずれかを表面に被覆した超硬合金、サーメット、セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金を用いてなる摺動部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐摩耗性、耐焼き付き性及び耐酸化性に優れ、摩擦係数の低い、すなわち、摺動特性の高い皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車のエンジン、各種機械等の摺動部に利用される部品には、その摺動特性を高めるための表面処理が行われてきた。この摺動特性は、耐摩耗性、耐焼き付き性、耐酸化性、摩擦性によって決定される。これらの性質をトータルで向上させるために、部品表面を窒化処理、メッキ処理、溶射処理、物理的蒸着法による改質又は被覆等が試みられてきた。例えば、特公

平1-52471号公報、特開平62-120471号公報に、物理的蒸着法による表面被覆は、優れた摺動特性を示すことが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、最近、摺動部材の使用条件がさらに過酷になっており、物理的蒸着法による表面被覆の摺動特性の向上をさらに図る必要がある。

【0004】物理的蒸着法により得られるCrの窒化物からなる表面皮膜は、耐焼き付き性が高いものの、硬度が十分でないため、耐摩耗性が十分でない。さらに、Alの窒化物ほどの耐酸化性を有さない。また、物理的蒸着法により得られるAlの窒化物からなる表面皮膜は、耐酸化性が高いものの、耐焼き付き性や耐摩耗性が十分でない。さらに、物理的蒸着法により得られるTiの窒化物からなる表面皮膜は、耐焼き付き性、耐摩耗性及び耐酸化性のいずれも十分でない。さらにまた、物理的蒸着法により得られるVの窒化物からなる表面皮膜は、耐焼き付き性及び耐摩耗性が高いものの、耐酸化性が十分でない。

【0005】また、特開平8-312779号公報や特開平8-212779号公報には、Crの窒化物の結晶成長の形態の異なる二層を交互に積層させて、欠け発生を抑制したり、Crの窒化物の配向性を制御して耐欠け性を向上させることが開示されている。

【0006】ところが、摺動特性のさらなる向上は、耐摩耗性、耐焼き付き性若しくは耐酸化性の向上、又は摩擦係数の低減化のうちの一部のみを図るのでは不十分で、それら全ての向上又は低減化を図る必要がある。

【0007】そこで、この発明は、耐摩耗性、耐焼き付き性及び耐酸化性を向上、並びに、摩擦係数の低減化という全ての摺動特性の向上を図る皮膜を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、Cr、Ti、Al、Vの窒化物うち少なくとも2種の金属窒化物から構成される複合体であり、この複合体が示すX線回折ピークであって、上記複合体を構成するそれぞれの金属窒化物の(111)面及び(200)面のX線回折ピーク間に生じるX線回折ピークの強さ($I_{(111)}$ 及び $I_{(200)}$)の強度比 $I_{(111)}/I_{(200)}$ が3~6とすることにより上記の課題を解決するものである。

【0009】4種の金属窒化物の少なくとも2種を複合させた複合体を用いるので、摺動特性を発現する耐摩耗性、耐焼き付き性、耐酸化性、摩擦係数の各特性うち、複合体を構成する各金属窒化物単体が有する優れた上記特性が表出すると共に、金属窒化物単体では十分でなかった上記特性の向上が各金属窒化物を組み合わせることにより見られる。このため、耐摩耗性、耐焼き付き性、及び耐酸化性を向上させることができる。また、強度比

$I_{(111)} / I_{(200)}$ を上記の値とすると、皮膜が(111)面に配向するので、摩擦係数の低減を図ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。

【0011】この発明にかかる硬質皮膜は、Cr、Ti、Al、Vの窒化物うち少なくとも2種から構成される。組み合わせとしては、Crの窒化物(CrN)とTiの窒化物(TiN)、CrNとAlの窒化物(AlN)、CrNとVの窒化物(VN)、TiNとAlN、TiNとVN、AlNとVN、CrNとTiNとAlN、CrNとTiNとVN、TiNとAlNとVN、CrNとTiNとAlNとVNがあげられる。そして、これら複合体の耐摩耗性、耐焼き付き性及び耐酸化性の各特性は、それぞれ単体で示す特性を比較した場合に優れた方の特性を示す。また、組み合わせによっては、それぞれ単体で示す上記特性の向上が見られる。

【0012】すなわち、CrNとAlNとの複合体は、CrN単体の耐焼き付き性の高さが表れると共に、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。耐酸化性が高くなるのは、CrN表面の酸化時に強固なAlの酸化層ができ、酸化の進行を食い止めることができるからである。また、耐摩耗性は、CrN単体とAlN単体のいずれも十分ではないが、これらを組み合わせると、硬度が向上するため、耐摩耗性が向上する。この硬度の原因は明らかではないが、一般的に標準状態である安定な六方晶のAlNが、硬度が高いといわれるfccのAlNに変形していることや、両者が複合することでそれぞれの結晶格子が歪み、膜内に圧縮の残留応力が発生しているためと考えられる。

【0013】CrNとTiNとの複合体は、CrN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、耐酸化性と耐摩耗性は、CrN単体とTiN単体のいずれも十分ではないが、これらを組み合わせると、いずれの特性も向上する。

【0014】CrNとVNとの複合体は、CrN単体及びVN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、VN単体の耐摩耗性の高さが表れる。さらに、耐酸化性は、CrN単体とVN単体のいずれも十分でないが、これらを組み合わせると、この特性が向上する。

【0015】TiNとAlNとの複合体は、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。また、耐焼き付き性及び耐摩耗性は、TiN単体とAlN単体のいずれも十分ではないが、これらを組み合わせると、いずれの特性も向上する。耐摩耗性が向上するのは、これらの複合により硬度が増加するためと考えられる。

【0016】TiNとVNとの複合体は、VN単体の耐焼き付き性及び耐摩耗性の高さが表れる。また、耐酸化性は、TiN単体とVN単体のいずれも十分でないが、

これらを組み合わせると、この特性が向上する。

【0017】AlNとVNとの複合体は、VN単体の耐焼き付き性及び耐摩耗性の高さが表れる。また、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。

【0018】CrNとTiNとAlNとの複合体は、CrN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。さらに、耐摩耗性は、CrN単体、TiN単体、AlN単体のいずれも十分ではないが、上記の通り、CrN単体とAlN単体との複合により、硬度が向上するため、耐摩耗性が向上する。

【0019】CrNとTiNとVNとの複合体は、CrN単体及びVN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、VN単体の耐摩耗性の高さが表れる。さらに、耐酸化性は、CrN単体、TiN単体、VN単体のいずれも十分でないが、上記の通り、CrN単体とVN単体との複合により、この特性が向上する。

【0020】TiNとAlNとVNとの複合体は、VN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、VN単体の耐摩耗性の高さが表れる。さらに、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。

【0021】CrNとTiNとAlNとVNとの複合体は、CrN単体及びVN単体の耐焼き付き性の高さが表れる。また、VN単体の耐摩耗性の高さが表れる。さらに、AlN単体の耐酸化性の高さが表れる。

【0022】摺動特性を向上させるには、上記の耐焼き付き性、耐摩耗性、及び耐酸性の各特性の向上以外に、もう1つの特性である摩擦係数の低減が必要がある。これは、上記の複数の金属窒化物の複合体によって形成される硬質皮膜の配向性を高めることにより行うことができる。すなわち、上記複合体に対するX線回折ピークであって、上記複合体を構成するそれぞれの金属窒化物の(111)面及び(200)面のX線回折ピーク間に生じるX線回折ピークの強さ($I_{(111)}$ 及び $I_{(200)}$)の強度比 $I_{(111)} / I_{(200)}$ を3~6とするのがよい。

【0023】複数の金属窒化物の複合体からなる硬質皮膜のX線回折ピークは、選択されたそれぞれの金属窒化物の結晶格子構造をfcc型と見なした場合の同じ面同士の間隔の中間位置に観察されるピークが含まれる。つまり、例えば、CrNとTiNの複合体の場合は、fcc-CrNの(111)面とfcc-TiNの(111)面の面間隔の中間位置にピーク($P_{(111)}$)が観察される。このときに観察されるピークは、金属窒化物同士の結晶格子が一致するためによるものか、両者がnmレベルで複合しているために、両者の面からの回折線が干渉したためと考えられる。また、(200)面についても同様に、fcc-CrNの(200)面とfcc-TiNの(200)面の面間隔の中間位置にピーク($P_{(200)}$)が観察される。摩擦係数は、結晶格子構造の配向性が高いほど低減するので、結晶構造をfccと見なした場合の(111)面に起因するピーク $P_{(111)}$ の強

度 $I_{(111)}$ と (200) 面に起因するピーク $P_{(200)}$ の強度 $I_{(200)}$ との強度比 $I_{(111)}/I_{(200)}$ を3~6とすると、上記複合体からなる硬質皮膜の (111) 面への配向性が高まるので好ましい。上記強度比が3未満だと、上記複合体からなる硬質皮膜の (111) 面への配向性が低下するので、摩擦係数の低減に繋がりにくい場合がある。また、上記強度比が6を超えてもよいが、製造効率の点から上記強度比は6で十分である。

【0024】 $P_{(111)}$ 及び $P_{(200)}$ のピーク位置は、上記複合体によって異なる。具体的には、CrNとAlNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.37~2.40Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.07Åに見られる。

【0025】CrNとTiNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.39~2.45Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.13Åに見られる。

【0026】CrNとVNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.38~2.40Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.07Åに見られる。

【0027】TiNとAlNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.37~2.45Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.13Åに見られる。

【0028】TiNとVNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.38~2.45Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.13Åに見られる。

【0029】AlNとVNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.37~2.39Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.07Åに見られる。

【0030】CrNとTiNとAlNとの複合体、CrNとTiNとVNとの複合体、TiNとAlNとVNとの複合体、または、CrNとTiNとAlNとVNとの複合体の場合は、 $P_{(111)}$ は、2.37~2.40Åに見られ、 $P_{(200)}$ は、2.06~2.13Åに見られる。

【0031】この発明にかかる上記複合体からなる硬質皮膜の構造は、各種の構造を採用することができる。例えば、図1に示すように、基材1の表面に、上記の硬質皮膜を構成する各金属窒化物2、3が交互に積み重ねられて積層体4を形成したものがあげられる。図1では、2種の金属窒化物の積み重ねであるが、3種又は4種の金属窒化物の積層体4であってもよい。

【0032】また、図2に示すように、基材1の表面に、上記の硬質皮膜を構成する各金属窒化物5、6がそれぞれ粒状であり、これらが複合して粒状複合体7を形成したものがあげられる。図2では、2種の金属窒化物の複合であるが、3種又は4種の金属窒化物の粒状複合体7であってもよい。

【0033】さらに、上記の硬質皮膜を構成する各原料金属の合金を用いて合金窒化物としたものを用いることができる。これは、この合金窒化物単独で硬質皮膜を形

成してもよく、また、これを上記積層体4や粒状複合体7の一構成成分として供与してもよい。

【0034】上記積層体4を形成する場合、その一層あたりの膜厚は、1~600nmとするのがよい。この範囲を外れると、2種以上の金属窒化物を積層したときに表れる上記の特性の向上が観察されない場合が生じる。

【0035】また、上記粒子複合体7を形成する場合、形成される各粒子の粒径は、0.4~600nmとするのがよい。この範囲を外れると、2種以上の金属窒化物を複合したときに表れる上記の特性の向上が観察されない場合が生じる。

【0036】なお、これらの場合、上記の特性を表出させるため、2種以上の金属窒化物の添加率が異なってもよい。

【0037】上記の上記複合体からなる硬質皮膜、すなわち、積層体4又は粒状複合体7の全体の膜厚は、1nm~30μmがよい。1nm未満では、上記の特性が観察されない場合がある。また、30μmを超えてもよいが、上記の特性のさらなる向上はあまり見られないので、30μmで十分である。

【0038】上記の積層体4又は粒状複合体7は、基材1との密着力を高めたり、配向性を制御する目的等により、基材1と積層体4又は粒状複合体7との間に1層以上の中間層を設けることが可能である。また、摺動特性をより高めたり、強度を強めたり、配向性を制御するため、上記の金属窒化物以外の物質を積層したり、粒状で複合したり、積層体4又は粒状複合体7の表面に上記の他物質からなる層をコーティングすることが可能である。

【0039】上記の複合体からなる硬質皮膜、すなわち、積層体4又は粒状複合体7は、各種の材料からなる工具や部品の表面に被覆することができる。この材料としては、超硬合金、サーメット、セラミックス、鉄系合金、アルミニウム合金等があげられる。上記超硬合金としては、WCを主成分とするWC基超硬合金等があげられる。上記セラミックスとしては、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、アルミナ、窒化ホウ素、炭化ホウ素、ガラス、ダイヤモンド等があげられる。上記鉄系合金としては、高速度鋼、ステンレス鋼、SKD等があげられる。

【0040】また、上記の工具や部品としては、切削工具、機械部品、摺動部品等があげられる。これらの中でも、切削工具、金型部品、内燃機関部品に適応させると、十分な効果が発揮できる。

【0041】上記の複合体からなる硬質皮膜、すなわち、積層体4又は粒状複合体7の作製は、イオンプレーティング、真空アーク放電蒸着、スパッタリング等の物理的蒸着法で行うことができる。これらは、成膜温度が高くないため、鉄系合金等において比較的低温で生じる結晶構造の変態を抑制することができる。

【0042】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。

【0043】（実施例1）原料金属として、表1に示す金属を使用し、真空アーク放電蒸着法によって、基材表面に硬質皮膜を形成した。このときの硬質皮膜は、各原料金属を交互に窒素ガス雰囲気下で蒸着させて、積層体を形成させた。積層体中の各層の厚み及び積層体全体の膜厚は、表1に示すとおりである。また、X線の回折ピークは、CuK α 線を入射X線とした回折であり、このピークからピーク強度比（ $I_{(111)}/I_{(200)}$ ）を測定した。

【0044】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、トルク低減率を下記の方法で測定した。なお、表1の皮膜構造の欄で、「CrN/TiN」の「/」は、両金属窒化物が積層構造を有することを示す。

【0045】摩擦係数の測定

*

*相手材としてSUJ2を用い、回転速度52mm/s、荷重10Nとして、大気中又はエンジンオイル中でボールオンディスク試験を行い、摩擦係数を測定した。

【0046】摩耗量の測定

ピンオンディスク試験機により生じた摩耗痕の断面積を測定し、下記の比較例1の試料1におけるSUS304cを用いた場合の値を10としたときの各硬質皮膜の値を摩耗量として算出した。

【0047】トルク低減率の測定

10 エンジン部品のカムシム部を基材として硬質皮膜をコーティングしたときのモータリング試験におけるトルクを測定した。このとき、下記の比較例1の試料1におけるSUS304cで実施した場合のトルク量からの低減率を各硬質皮膜のトルク低減率として算出した。

【0048】

【表1】

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	1層の厚み (nm)	全体の膜厚 (μ m)	大気中	材料中		
1	1	Cr+Ti	CrN/TiN	3.2	1.5/1.5	4	0.3	0.02	1.5	4.5
	2				10/15	5	0.35	0.02	1	
	3				30/25	3	0.34	0.015	1	
	4				90/50	10	0.34	0.03	1.5	4.5
	5	Cr+Al	CrN/AlN	3.5	1.5/1.5	10	0.2	0.015	1	
	6				10/10	3	0.2	0.015	0.4	
	7				30/25	4	0.25	0.02	0.8	4.9
	8				90/90	2	0.35	0.018	1.1	4.5
	9	Cr+V	CrN/VN	3.4	2/2	5	0.2	0.02	1.3	4.4
	10				15/20	4	0.24	0.017	1	
	11				30/30	3	0.21	0.021	1.4	
	12				90/70	2	0.22	0.022	1.7	4.2
	13	Ti+Al	TiN/AlN	3.6	2/2	1	0.34	0.017	1.8	4.1
	14				15/20	6	0.33	0.019	1.6	
	15				30/40	7	0.37	0.02	1.5	
	16				90/90	4	0.38	0.02	1.6	4.6
	17	Ti/V	TiN/VN	3.5	1/1	10	0.33	0.022	1.4	4.2
	18				10/10	3	0.34	0.024	1.5	
	19				30/25	4	0.32	0.025	1.6	
	20				90/90	7	0.36	0.025	1.8	4.1

【0049】（実施例2）原料金属として、表2に示す金属を使用し、真空アーク放電蒸着法によって、基材表面に硬質皮膜を形成した。このときの硬質皮膜は、別々に用意した各原料金属をほぼ同時に窒素ガス雰囲気下で蒸着させて、粒状複合体を形成させた。積層体全体の膜厚は、表1に示すとおりである。X線の回折ピークは、CuK α 線を入射X線とした回折であり、このピークからピーク強度比（ $I_{(111)} / I_{(200)}$ ）を、半価幅から*

* 粒径を測定した。

【0050】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、トルク低減率を上記の方法で測定した。なお、表2の皮膜構造の欄で、「CrN, TiN」の「,」は、各金属窒化物の粒状体が複合体を形成することを示す。

【0051】

【表2】

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μ m)	大気中	油中		
2	1	Cr+Ti	CrN, TiN	3.8	2	8	0.34	0.035	1	4.6
	2				30	5	0.36	0.033	0.9	
	3				90	4	0.37	0.036	0.7	
	4	Cr+Al	CrN, AlN	3.5	2	4	0.37	0.028	1.2	4.6
	5				30	6	0.38	0.027	1.1	4.5
	6				90	7	0.39	0.035	1.3	
	7	Cr+V	CrN, VN	3.2	2	10	0.3	0.034	1.7	
	8				30	3	0.27	0.036	1.8	4.2
	9				90	6	0.34	0.038	1.6	4.2
	10	Ti+Al	TiN, AlN	3.8	2	9	0.38	0.035	1.5	4.3
	11				30	3	0.39	0.036	1.6	
	12				90	5	0.4	0.034	1.4	4.5
	13	Ti+V	TiN, VN	3.9	2	6	0.34	0.036	1.3	4.3
	14				30	8	0.29	0.038	1.2	
	15				90	10	0.3	0.038	1.4	4.2

【0052】（実施例3）原料金属として、表3に示す金属を使用し、真空アーク放電蒸着法によって、基材表面に硬質皮膜を形成した。このときの硬質皮膜は、各原料金属の合金を窒素ガス雰囲気下で蒸着させて、粒状複合体を形成させた。積層体中の粒径及び積層体全体の膜厚は、表1に示すとおりである。また、X線の回折ピークは、CuK α 線を入射X線とした回折であり、このピークからピーク強度比（ $I_{(111)} / I_{(200)}$ ）を、半価

幅から粒径を測定した。

【0053】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、トルク低減率を上記の方法で測定した。なお、表2の皮膜構造の欄で、「(Cr+Ti)N」と示すのは、各原料金属の合金を窒化したことを示す。

【0054】

【表3】

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	水中		
3	1	Cr+Ti	(Cr+Ti)N	3.4	10	8	0.3	0.034	1.1	4.8
	2				20	7	0.3	0.027	1	4.7
	3	Cr+Al	(Cr+Al)N	3.6	10	3	0.34	0.028	0.7	4.9
	4				30	5	0.32	0.03	0.9	
	5	Cr+V	(Cr+V)N	3.1	10	4	0.27	0.036	1.6	
	6				34	2	0.26	0.038	1.4	4.5
	7	Ti+Al	(Ti+Al)N	3.9	10	10	0.34	0.034	1.6	
	8				50	5	0.36	0.035	1.7	4.3
	9	Ti+V	(Ti+V)N	3.7	10	8	0.3	0.032	1.5	4.1
	10				27	7	0.31	0.036	1.6	
	11	Al+V	(Al+V)N	3.6	10	6	0.36	0.036	1.7	
	12				62	9	0.27	0.037	1.8	4.5

【0055】(比較例1)表4に示す試料からなる皮膜を真空アーク放電蒸着法によって、基材表面に形成させた。X線の回折ピークは、CuKα線を入射X線とした回折であり、このピークからピーク強度比 ($I_{(111)} / I_{(200)}$) を測定した。

【0056】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、ト*

*トルク低減率を上記の方法で測定した。なお、表1の試料の欄で、「CrN/TiN」の「/」は、上記と同様の意味を示す。

【0057】

【表4】

比較例	試料	硬質被膜			摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		試料種類・構造	ピーク強度比	粒径又は1層の厚み (nm)	大気中	水中		
1	1	SUS304c			0.6	0.08	10	0
	2	TiN			0.5	0.05	2.5	
	3	CrN			0.45	0.04	2.5	3.5
	4	VN			0.47	0.05	2.5	
	5	CrN/TiN	0.5	1/1	0.42	0.038	2	3.8
	6	CrN/AlN	0.7	1/1	0.43	0.036	2	3.6

【0058】(実施例4)原料金属として、表5及び表6に示す金属を使用し、真空アーク放電蒸着法によって、基材表面に硬質皮膜を形成した。このときの硬質皮膜は、2種の原料金属の合金と残りの1種の原料金属を交互に蒸着して積層体を形成した皮膜、3種の原料金属を交互に蒸着して積層体を形成した皮膜、3種の原料金属をほぼ同時に蒸着して粒状複合体を形成した皮膜のい

ずれかである。積層体全体の膜厚は、表1に示すとおりである。なお、表5及び表6の皮膜構造の欄で、「(Cr+Ti)N/AlN」とは、CrとTiの合金の窒化物とAlNとの積層体であることを示す。「CrN/TiN/AlN」や「CrN、TiN、AlN」は、上記と同様の意味である。

【0059】X線の回折ピークは、CuKα線を入射X

線とした回折であり、このピークからピーク強度比（ $I_{(111)} / I_{(200)}$ ）を、半価幅から粒径を測定した。＊トルク低減率を上記の方法で測定した。

【0060】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、トルク低減率（％）を、半価幅から粒径を測定した。【0061】

【0060】得られた硬質皮膜の摩擦係数、摩耗量、トルク低減率（％）を、半価幅から粒径を測定した。【0061】

実施例	試料	硬質被膜						摩擦係数		摩耗量	トルク低減率（％）
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	1層の厚み（nm）	粒径（nm）	全体の膜厚（μm）	大気中	水中		
4	1	Cr+Ti+Al	(Cr+Ti)N/AlN	3.4	4/2	2	6	0.38	0.031	1.2	4.8
	2				50/20	10	3	0.36	0.03	1	
	3		(Al+Ti)N/CrN	3.6	2/2	2	8	0.36	0.032	1.1	5
	4				50/50	13	7	0.33	0.028	1.6	
	5		(Al+Cr)N/TiN	3.5	2/6	2	10	0.34	0.033	1.3	4.6
	6				50/50	15	6	0.39	0.034	1.7	4.7
	7		CrN/TiN/AlN	4	2/2/2	2	5	0.31	0.036	1	
	8				30/25/4	15	4	0.3	0.035	1.6	5
	9		CrN, TiN, AlN	3.8		30	4	0.29	0.03	1.3	4.7
	10	Cr+Ti+V	(Cr+Ti)N/VN	3.3	5/2	2	3	0.37	0.036	1.5	4.5
	11				30/30	13	5	0.36	0.037	1.2	
	12		(Ti+V)N/CrN	3.2	6/6	2	6	0.33	0.035	1	
	13				25/50	12	10	0.36	0.037	1.5	4.4
	14		(Cr+V)N/TiN	3.7	3/2	2	8	0.35	0.034	1.6	4.3
	15				25/50	15	9	0.34	0.035	1.3	
	16		CrN/TiN/VN	4	2/2/2	2	2	0.36	0.031	1.4	
	17				30/30/20	16	5	0.38	0.034	1.2	4.7
	18		CrN, TiN, VN	3.8		30	6	0.33	0.032	1.7	4.6

実施例	試料	硬質被膜						摩擦係数		摩擦量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ビ-7強度比	1層の厚み (nm)	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	油中		
4	19	Ti+V+Al	(Al+Ti)N/VN	4.2	4/2	2	3	0.32	0.037	1.8	
	20				50/50	20	8	0.31	0.036	1	
	21		(Ti+V)N/AlN	3.8	2/2	2	6	0.32	0.034	1.6	4.6
	22				50/50	17	5	0.32	0.032	1.6	
	23		(Al+V)N/TiN	3.4	4/5	2	10	0.33	0.033	1.4	4.4
	24				25/30	18	7	0.36	0.035	1.3	
	25		ALN/TiN/VN	3.6	2/2/2	2	8	0.36	0.034	1.2	4.2
	26				35/25/20	16	9	0.37	0.032	1	
	27		AlN, TiN, VN	4		30	6	0.34	0.031	1	4.3

【0063】結果

いずれの実施例も、比較例と比べて、摩擦係数が低減し、摩擦量が減少すると共に、トルク低減率が向上した。トルク低減率の向上から、耐焼き付き性、及び耐酸化性が向上したと判断できる。また、摩擦量が減少したことから、耐摩耗性が向上したと判断できる。

【0064】

【発明の効果】この発明によれば、所定の4種の金属窒化物の少なくとも2種を複合させた複合体を用いるので、摺動特性を発現する耐摩耗性、耐焼き付き性、耐酸化性、摩擦係数の各特性うち、複合体を構成する各金属窒化物単体が有する優れた上記特性が表出すると共に、金属窒化物単体では十分でなかった上記特性の向上が各金属窒化物を組み合わせることにより見られる。このため、耐摩耗性、耐焼き付き性、及び耐酸化性を向上させることができる。また、強度比 $I_{(111)} / I_{(200)}$ を上 *

* 記の所定の範囲の値とすると、皮膜の(111)面への配向が向上するので、摩擦係数の低減を図ることができる。このため、全体として、摺動特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

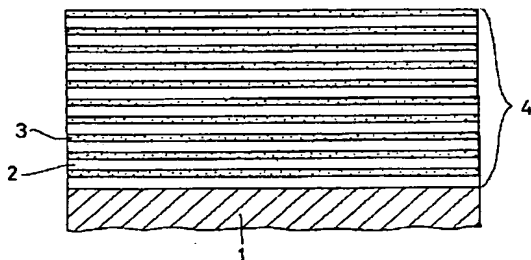
【図1】積層体の例を示す模式図

【図2】粒状複合体の例を示す模式図

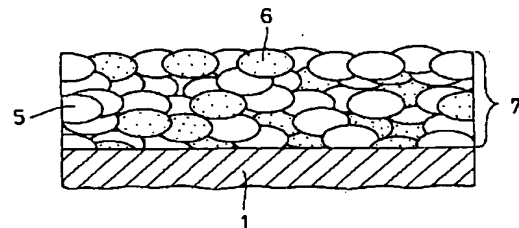
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 金属窒化物
- 3 金属窒化物
- 4 積層体
- 5 金属窒化物
- 6 金属窒化物
- 7 粒状複合体

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-144376

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

B23B 27/14

F02F 5/00

F16J 9/26

(21)Application number : 10-328220

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 18.11.1998

(72)Inventor : IRIE YOSHINORI

(54) FILM EXCELLENT IN SLIDING CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a film capable of attaining improvement in all of sliding characteristics, that is, improvement of wear resistance, seizure resistance, and oxidation resistance and reduction of friction coefficient.

SOLUTION: This film is a composite body constituted of at least two metal nitrides among the nitrides of Cr, Ti, Al, and V. In the X-ray diffraction peak of this composite body, the intensity ratio $I(111)/I(200)$ between X-ray diffraction peak intensities $I(111)$ and $I(200)$, occurring between the X-ray diffraction peaks of (111) plane and (200) plane of respective metal nitrides constituting the composite body, is regulated to 3-6.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the nitride of Cr, Ti, aluminum, and V -- the strength of the X diffraction peak produced between the X diffraction peaks of the field (111) of each metal nitride which is the complex which consists of at least two sorts of metal nitrides inside, is the X diffraction peak which this complex shows, and constitutes the above-mentioned complex, and (200) a field -- intensity ratio $I(111)/[I(111) + I(200)]$ I (200) Hard anodic oxidation coatings which are 3-6.

[Claim 2] Each metal nitride which constitutes the hard anodic oxidation coatings concerning claim 1 is accumulated by turns, a layered product is formed, and they are the laminating hard anodic oxidation coatings whose neighboring thickness is 1-600nm much more.

[Claim 3] Granular compound hard anodic oxidation coatings whose particle size of each of that particle each metal nitride which constitutes the hard anodic oxidation coatings concerning claim 1 is granular, it compounds, granular complex is formed, and is 0.4-600nm.

[Claim 4] Hard anodic oxidation coatings according to claim 1 whose thickness is 1nm - 30 micrometers.

[Claim 5] Laminating hard anodic oxidation coatings according to claim 2 whose thickness of the whole layered product is 1nm - 30 micrometers.

[Claim 6] Granular compound hard anodic oxidation coatings according to claim 3 whose thickness of the whole granular complex is 1nm - 30 micrometers.

[Claim 7] The cutting tool which comes to use the cemented carbide which covered either claim 1 or hard anodic oxidation coatings given in 4, claim 2, laminating hard anodic oxidation coatings given in 5 or granular compound hard anodic oxidation coatings according to claim 3 or 6 on the front face, a cermet, the ceramics, an iron system alloy, and an aluminium alloy.

[Claim 8] The machine part which comes to use the cemented carbide which covered either claim 1 or hard anodic oxidation coatings given in 4, claim 2, laminating hard anodic oxidation coatings given in 5 or granular compound hard anodic oxidation coatings according to claim 3 or 6 on the front face, a cermet, the ceramics, an iron system alloy, and an aluminium alloy.

[Claim 9] The moving part which comes to use the cemented carbide which covered either claim 1 or hard anodic oxidation coatings given in 4, claim 2, laminating hard anodic oxidation coatings given in 5 or granular compound hard anodic oxidation coatings according to claim 3 or 6 on the front face, a cermet, the ceramics, an iron system alloy, and an aluminium alloy.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in abrasion resistance, printing-proof nature, and oxidation resistance, and relates to a coat with a high sliding property low [coefficient of friction].

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, surface treatment for raising the sliding property has been performed on the components used for the sliding sections, such as an engine of an automobile, and various machines. This sliding property is determined by abrasion resistance, printing-proof nature, oxidation resistance, and friction nature. In order are total and to raise these properties, reforming or covering according a bill-of-materials side to nitriding treatment, plating processing, thermal-spraying processing, and physical vapor deposition etc. has been tried. For example, it is indicated by JP,1-52471,B and JP,62-120471,A that the surface coating by physical vapor deposition shows the outstanding sliding property.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the service condition of a slide member is still severer recently, and it is necessary to aim at further improvement in the sliding property of the surface coating by physical vapor deposition.

[0004] Although printing-proof nature is high, since the degree of hardness is not enough, the surface coat which consists of a nitride of Cr obtained by physical vapor deposition does not have enough abrasion resistance. Furthermore, it does not have the oxidation resistance like the nitride of aluminum. Moreover, although the surface coat which consists of a nitride of aluminum obtained by physical vapor deposition has high oxidation resistance, neither printing-proof nature nor its abrasion resistance is enough. Furthermore, as for the surface coat which consists of a nitride of Ti obtained by physical vapor deposition, neither [printing-proof nature and] wear-resistant nor oxidation-resistant are enough. Although the surface coat which consists of a nitride of V obtained by physical vapor deposition further again has printing-proof nature and high abrasion resistance, its oxidation resistance is not enough.

[0005] Moreover, the laminating of the bilayer from which the gestalt of the crystal growth of the nitride of Cr differs is carried out to JP,8-312779,A or JP,8-212779,A by turns, chip generating is controlled or controlling the stacking tendency of the nitride of Cr and raising chip-proof nature is indicated.

[0006] However, as for the further improvement in a sliding property, it is inadequate to plan only the part of abrasion resistance, printing-proof nature, oxidation-resistant improvement, or the reduction-izing of coefficient of friction, and it is necessary to attain all improvement in them, or reduction-ization.

[0007] Then, this invention aims at offering the coat which aims at improvement in all the sliding properties of reduction-izing of coefficient of friction for abrasion resistance, printing-proof nature, and oxidation resistance in improvement and a list.

[0008]

[Means for Solving the Problem] It is the complex which consists of at least two sorts of metal nitrides inside. this invention -- the nitride of Cr, Ti, aluminum, and V -- It is the X diffraction peak which this complex shows. It is intensity ratio $I(111)/[I(111) + I(200)]$ of $I(111)$ and $I(200)$ in the strength of the X diffraction peak produced between the X diffraction peaks of the field (111) of each metal nitride which constitutes the above-mentioned complex, and (200) a field. It is what solves the above-mentioned technical problem by being referred to as 3-6. It is.

[0009] each property of the abrasion resistance which discovers a sliding property since the complex which compounded at least two sorts of four sorts of metal nitrides is used, printing-proof nature, oxidation resistance, and coefficient of friction -- inside, while the outstanding above-mentioned property which each metal nitride simple

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substance which constitutes complex has expresses, when improvement in the above-mentioned property as which a metal nitride simple substance was not enough combines each metal nitride, it sees. For this reason, abrasion resistance, printing-proof nature, and oxidation resistance can be raised. Moreover, intensity ratio $I(111)/I(200)$ If it is the above-mentioned value, since a coat will carry out orientation to a field (111), reduction of coefficient of friction can be aimed at.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained.

[0011] the hard anodic oxidation coatings concerning this invention -- the nitride of Cr, Ti, aluminum, and V -- it consists of at least two sorts inside. As a combination, the nitride (CrN) of Cr, the nitride (TiN) of Ti, the nitride (AlN) of CrN and aluminum, the nitride (VN) of CrN and V, TiN, AlN, TiN, VN and AlN, VN, CrN and TiN, AlN, CrN and TiN, VN, TiN and AlN, VN, CrN and TiN, and AlN and VN are raised. And the abrasion resistance, the printing-proof nature, and each oxidation-resistant property of these complex show the property of the direction of having excelled when the property shown alone, respectively was compared. Moreover, improvement in the above-mentioned property alone shown depending on combination, respectively is found.

[0012] Namely, while the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance appears, as for the complex of CrN and AlN, the oxidation-resistant height of an AlN simple substance appears. It is because the oxidizing zone of firm aluminum can perform that oxidation resistance becomes high at the time of oxidation on the front face of CrN and advance of oxidation can be stopped. Moreover, although neither a CrN simple substance nor an AlN simple substance is enough, if these are combined, since the degree of hardness of abrasion resistance will improve, its abrasion resistance improves. Although the cause of this degree of hardness is not clear, it thinks because the residual stress of compression of each crystal lattice into distortion and the film has occurred because both compound [that stable hexagonal AlN which is generally reference condition is deforming into AlN of fcc said for a degree of hardness to be high, or].

[0013] As for the complex of CrN and TiN, the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance appears. Moreover, although neither a CrN simple substance nor a TiN simple substance is enough, if these are combined, any property of abrasion resistance [oxidation resistance and] will improve.

[0014] As for the complex of CrN and VN, the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance and VN simple substance appears. Moreover, the wear-resistant height of VN simple substance appears. Furthermore, although neither a CrN simple substance nor VN simple substance is enough, if these are combined, this property of oxidation resistance will improve.

[0015] The height of the oxidation resistance [complex / of TiN and AlN] of an AlN simple substance appears. Moreover, although neither a TiN simple substance nor an AlN simple substance is enough, if these are combined, any property of abrasion resistance [printing-proof nature and] will improve. It is thought of for a degree of hardness to increase by these compounds that abrasion resistance improves.

[0016] As for the complex of TiN and VN, the printing-proof nature and the wear-resistant height of VN simple substance appear. Moreover, although neither a TiN simple substance nor VN simple substance is enough, if these are combined, this property of oxidation resistance will improve.

[0017] As for the complex of AlN and VN, the printing-proof nature and the wear-resistant height of VN simple substance appear. Moreover, the oxidation-resistant height of an AlN simple substance appears.

[0018] As for the complex of CrN, and TiN and AlN, the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance appears. Moreover, the oxidation-resistant height of an AlN simple substance appears. Furthermore, although neither a CrN simple substance nor a TiN simple substance nor an AlN simple substance is enough, since the degree of hardness of abrasion resistance improves by compound with a CrN simple substance and an AlN simple substance as above-mentioned, its abrasion resistance improves.

[0019] As for the complex of CrN, and TiN and VN, the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance and VN simple substance appears. Moreover, the wear-resistant height of VN simple substance appears. Furthermore, although neither a CrN simple substance nor a TiN simple substance nor VN simple substance is enough, this property of oxidation resistance improves by compound with a CrN simple substance and VN simple substance as above-mentioned.

[0020] As for the complex of TiN, and AlN and VN, the height of the printing-proof nature of VN simple substance appears. Moreover, the wear-resistant height of VN simple substance appears. Furthermore, the oxidation-resistant height of an AlN simple substance appears.

[0021] As for the complex of CrN, TiN, and AlN and VN, the height of the printing-proof nature of a CrN simple substance and VN simple substance appears. Moreover, the wear-resistant height of VN simple substance appears. Furthermore, the oxidation-resistant height of an AlN simple substance appears.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0022] In order to raise a sliding property, the need has reduction of coefficient of friction which is another property in addition to improvement in the above-mentioned printing-proof nature and each wear-resistant and acid-proof property. This can be performed by raising the stacking tendency of the hard anodic oxidation coatings formed with the complex of two or more above-mentioned metal nitrides. That is, it is intensity ratio $I(111)/[I(111) + I(200)]$ of $I(111)$ and $I(200)$ in the strength of the X diffraction peak produced between the X diffraction peaks of the field (111) of each metal nitride which is an X diffraction peak over the above-mentioned complex, and constitutes the above-mentioned complex, and (200) a field. It is good to be referred to as 3-6.

[0023] The peak observed in the mid-position of the spacing of the same fields when the X diffraction peak of the hard anodic oxidation coatings which consist of complex of two or more metal nitrides considers that the crystal-lattice structure of each selected metal nitride is a fcc mold is included. It is got blocked, for example, in the case of the complex of CrN and TiN, a peak (P (111)) is observed in the mid-position of the spacing of the field (111) of fcc-CrN, and the field (111) of fcc-TiN. Since what is depended since the crystal lattice of metal nitrides is in agreement, and both have compounded on nm level, and the diffraction line from both field interfered, the peak observed at this time is considered. Moreover, a peak (P (200)) is similarly observed about a field (200) in the mid-position of the spacing of the field (200) of fcc-CrN, and the field (200) of fcc-TiN. Since coefficient of friction is reduced so that the stacking tendency of crystal-lattice structure is high Peak P resulting from the field (111) at the time of considering that the crystal structure is fcc (111) Reinforcement I (111) Peak P resulting from a field (200) (200) Reinforcement I (200) Intensity ratio $I(111)/I(200)$ If 3-6 Since the stacking tendency to the field (111) of the hard anodic oxidation coatings which consist of the above-mentioned complex increases, it is desirable. If the above-mentioned intensity ratio is less than three, since the stacking tendency to the field (111) of the hard anodic oxidation coatings which consist of the above-mentioned complex falls, it may be hard to lead to reduction of coefficient of friction. Moreover, although the above-mentioned intensity ratio may exceed 6, 6 is enough as the point of manufacture effectiveness to the above-mentioned intensity ratio.

[0024] P (111) And P (200) A peak location changes with above-mentioned complex. Specifically, in the case of the complex of CrN and AlN, it is P (111). 2.37-2.40Å sees and it is P (200). 2.06-2.07Å sees.

[0025] In the case of the complex of CrN and TiN, it is P (111). 2.39-2.45Å sees and it is P (200). 2.06-2.13Å sees.

[0026] In the case of the complex of CrN and VN, it is P (111). 2.38-2.40Å sees and it is P (200). 2.06-2.07Å sees.

[0027] In the case of the complex of TiN and AlN, it is P (111). 2.37-2.45Å sees and it is P (200). 2.06-2.13Å sees.

[0028] In the case of the complex of TiN and VN, it is P (111). 2.38-2.45Å sees and it is P (200). 2.06-2.13Å sees.

[0029] In the case of the complex of AlN and VN, it is P (111). 2.37-2.39Å sees and it is P (200). 2.06-2.07Å sees.

[0030] In the case of the complex of CrN, and TiN and AlN, the complex of CrN, and TiN and VN, the complex of TiN, and AlN and VN, or the complex of CrN, TiN, and AlN and VN, 2.37-2.40Å sees and P (111) is P (200). 2.06-2.13Å sees.

[0031] Various kinds of structures can be used for the structure of the hard anodic oxidation coatings which consist of the above-mentioned complex concerning this invention. For example, as shown in drawing 1, that by which each metal nitrides 2 and 3 which constitute the above-mentioned hard anodic oxidation coatings were accumulated on the front face of a base material 1 by turns, and formed the layered product 4 in it is raised. In drawing 1, although it is the pile of two sorts of metal nitrides, you may be the layered product 4 of three sorts or four sorts of metal nitrides.

[0032] Moreover, as shown in drawing 2, each metal nitrides 5 and 6 which constitute the above-mentioned hard anodic oxidation coatings are granular on the front face of a base material 1 respectively, and what these compounded and formed the granular complex 7 is raised to it. In drawing 2, although it is compound of two sorts of metal nitrides, you may be the granular complex 7 of three sorts or four sorts of metal nitrides.

[0033] Furthermore, what was used as the alloy nitride using the alloy of each raw material metal which constitutes the above-mentioned hard anodic oxidation coatings can be used. This may form hard anodic oxidation coatings by this alloy nitride independent, and may supply this as one constituent of the above-mentioned layered product 4 or the granular complex 7.

[0034] When forming the above-mentioned layered product 4, neighboring thickness is much more good the to be referred to as 1-600nm. If it separates from this range, the case where improvement in the above-mentioned property which appears when the laminating of two or more sorts of metal nitrides is carried out is not observed will arise.

[0035] Moreover, when forming the above-mentioned particle complex 7, the particle size of each particle formed is good to be referred to as 0.4-600nm. If it separates from this range, the case where improvement in the above-mentioned property which appears when two or more sorts of metal nitrides are compounded is not observed will arise.

[0036] In addition, in order to make the above-mentioned property express in these cases, the rates of addition of two or more sorts of metal nitrides may differ.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0037] The thickness of the hard anodic oxidation coatings 4 which consist of the above-mentioned above-mentioned complex, i.e., a layered product, and the whole granular complex 7 has 1nm - good 30 micrometers. The above-mentioned property may not be observed in less than 1nm. Moreover, although you may exceed 30 micrometers, since the further improvement in the above-mentioned property is seldom found, 30 micrometers is enough as it.

[0038] An above-mentioned layered product 4 or the above-mentioned granular complex 7 can prepare the interlayer of one or more layers between a base material 1, a layered product 4, or the granular complex 7 for the purpose which heightens the adhesion force with a base material 1, or controls a stacking tendency. Moreover, it is possible to coat the front face of a layered product 4 or the granular complex 7 with the layer which consists of other matter of the above [**** /, and / it being granular and compounding]. [raising a sliding property more] [carrying out the laminating of the matter other than the above-mentioned metal nitride, in order are / reinforcement / sufficient in slight strength and to control a stacking tendency]

[0039] The hard anodic oxidation coatings 4 which consist of the above-mentioned complex, i.e., a layered product, and the granular complex 7 can be covered on the front face of the tool which consists of various kinds of ingredients, or components. As this ingredient, cemented carbide, a cermet, the ceramics, an iron system alloy, an aluminium alloy, etc. are raised. As the above-mentioned cemented carbide, WC radical cemented carbide which uses WC as a principal component is raised. As the above-mentioned ceramics, silicon carbide, silicon nitride, aluminium nitride, an alumina, boron nitride, boron carbide, glass, a diamond, etc. are raised. As the above-mentioned iron system alloy, high-speed steel, stainless steel, SKD, etc. are raised.

[0040] Moreover, as an above-mentioned tool and above-mentioned components, a cutting tool, a machine part, a moving part, etc. are raised. Also in these, if it is made adapted for a cutting tool, metal mold components, and internal combustion engine components, sufficient effectiveness can be demonstrated.

[0041] Production of the hard anodic oxidation coatings 4 which consist of the above-mentioned complex, i.e., a layered product, and the granular complex 7 can be performed with physical vapor deposition, such as ion plating, vacuum arc discharge vacuum evaporation, and sputtering. Since membrane formation temperature does not become high, these can control the transformation of the crystal structure comparatively produced at low temperature in an iron system alloy etc.

[0042]

[Example] The example of this invention is shown below.

[0043] (Example 1) The metal shown in Table 1 was used as a raw material metal, and hard anodic oxidation coatings were formed in the base material front face with vacuum arc discharge vacuum deposition. The hard anodic oxidation coatings at this time made each raw material metal vapor-deposit under nitrogen-gas-atmosphere mind by turns, and made the layered product form. The thickness of the thickness of each class in a layered product and the whole layered product is as being shown in Table 1. Moreover, the diffraction peak of an X-ray is the diffraction which made CuK alpha rays the incidence X-ray, and measured the peak intensity ratio ($I(111)/I(200)$) from this peak.

[0044] Coefficient of friction of the obtained hard anodic oxidation coatings, abrasion loss, and the rate of torque reduction were measured by the following approach. In addition, "/" of "CrN/TiN" shows that both the metal nitride has a laminated structure in the column of the coat structure of Table 1.

[0045] Using SUJ2 as measurement partner material of coefficient of friction, as rotational-speed 52 mm/s and 10Ns of loads, the ball-on disk trial was performed in atmospheric air or an engine oil, and coefficient of friction was measured.

[0046] The cross section of the abrasion produced with the measurement pin-on disk testing machine of abrasion loss was measured, and the value of each hard anodic oxidation coatings when setting the value at the time of using SUS304c in the sample 1 of the following example 1 of a comparison to 10 was computed as abrasion loss.

[0047] The torque in the motoring trial when coating hard anodic oxidation coatings by using the cam-SIMM section of the measurement engine components of the rate of torque reduction as a base material was measured. At this time, the rate of reduction from the amount of torque at the time of carrying out by SUS304c in the sample 1 of the following example 1 of a comparison was computed as a rate of torque reduction of each hard anodic oxidation coatings.

[0048]

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	1層の厚み (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	水中		
1	1	Cr+Ti	CrN/TiN	3.2	1.5/1.5	4	0.3	0.02	1.5	4.5
	2				10/15	5	0.35	0.02	1	
	3				30/25	3	0.34	0.015	1	
	4				90/50	10	0.34	0.03	1.5	4.5
	5	Cr+Al	CrN/AlN	3.5	1.5/1.5	10	0.2	0.015	1	
	6				10/10	3	0.2	0.015	0.4	
	7				30/25	4	0.25	0.02	0.8	4.9
	8				90/90	2	0.35	0.018	1.1	4.5
	9	Cr+V	CrN/VN	3.4	2/2	5	0.2	0.02	1.3	4.4
	10				15/20	4	0.24	0.017	1	
	11				30/30	3	0.21	0.021	1.4	
	12				90/70	2	0.22	0.022	1.7	4.2
	13	Ti+Al	TiN/AlN	3.6	2/2	1	0.34	0.017	1.8	4.1
	14				15/20	6	0.33	0.019	1.6	
	15				30/40	7	0.37	0.02	1.5	
	16				90/90	4	0.38	0.02	1.6	4.6
	17	Ti/V	TiN/VN	3.5	1/1	10	0.33	0.022	1.4	4.2
	18				10/10	3	0.34	0.024	1.5	
	19				30/25	4	0.32	0.025	1.6	
	20				90/90	7	0.36	0.025	1.8	4.1

[0049] (Example 2) The metal shown in Table 2 was used as a raw material metal, and hard anodic oxidation coatings were formed in the base material front face with vacuum arc discharge vacuum deposition. The hard anodic oxidation coatings at this time made coincidence vapor-deposit mostly each raw material metal prepared separately under nitrogen-gas-atmosphere mind, and made granular complex form. The thickness of the whole layered product is as being shown in Table 1. The diffraction peak of an X-ray is the diffraction which made CuK alpha rays the incidence X-ray, and measured half peak width to particle size for the peak intensity ratio (I (111)/I (200)) from this peak.

[0050] Coefficient of friction of the obtained hard anodic oxidation coatings, abrasion loss, and the rate of torque reduction were measured by the above-mentioned approach. in addition, the column of the coat structure of Table 2 -- "CrN, TiN" -- " -- " shows that the granule of each metal nitride forms complex.

[0051]

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	粒径 (mm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	オイル中		
2	1	Cr+Ti	CrN, TiN	3.8	2	8	0.34	0.035	1	4.6
	2				30	5	0.36	0.033	0.9	
	3				90	4	0.37	0.036	0.7	
	4	Cr+Al	CrN, AlN	3.5	2	4	0.37	0.028	1.2	4.6
	5				30	6	0.38	0.027	1.1	4.5
	6				90	7	0.39	0.035	1.3	
	7	Cr+V	CrN, VN	3.2	2	10	0.3	0.034	1.7	
	8				30	3	0.27	0.036	1.8	4.2
	9				90	6	0.34	0.038	1.6	4.2
	10	Ti+Al	TiN, AlN	3.8	2	9	0.38	0.035	1.5	4.3
	11				30	3	0.39	0.036	1.6	
	12				90	5	0.4	0.034	1.4	4.5
	13	Ti+V	TiN, VN	3.9	2	6	0.34	0.036	1.3	4.3
	14				30	8	0.29	0.038	1.2	
	15				90	10	0.3	0.038	1.4	4.2

[0052] (Example 3) The metal shown in Table 3 was used as a raw material metal, and hard anodic oxidation coatings were formed in the base material front face with vacuum arc discharge vacuum deposition. The hard anodic oxidation coatings at this time made the alloy of each raw material metal vapor-deposit under nitrogen-gas-atmosphere mind, and made granular complex form. The thickness of the particle size in a layered product and the whole layered product is as being shown in Table 1. Moreover, the diffraction peak of an X-ray is the diffraction which made CuK alpha rays the incidence X-ray, and measured half peak width to particle size for the peak intensity ratio (I (111)/I (200)) from this peak.

[0053] Coefficient of friction of the obtained hard anodic oxidation coatings, abrasion loss, and the rate of torque reduction were measured by the above-mentioned approach. In addition, that the column of the coat structure of Table 2 shows "N (Cr+Ti)" shows that the alloy of each raw material metal was nitrided.

[0054]

[Table 3]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	H- 強度比	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	油中		
3	1	Cr+Ti	(Cr+Ti)N	3.4	10	8	0.3	0.034	1.1	4.8
	2				20	7	0.3	0.027	1	4.7
	3	Cr+Al	(Cr+Al)N	3.6	10	3	0.34	0.028	0.7	4.9
	4				30	5	0.32	0.03	0.9	
	5	Cr+V	(Cr+V)N	3.1	10	4	0.27	0.036	1.6	
	6				34	2	0.26	0.038	1.4	4.5
	7	Ti+Al	(Ti+Al)N	3.9	10	10	0.34	0.034	1.6	
	8				50	5	0.36	0.035	1.7	4.3
	9	Ti+V	(Ti+V)N	3.7	10	8	0.3	0.032	1.5	4.1
	10				27	7	0.31	0.036	1.6	
	11	Al+V	(Al+V)N	3.6	10	6	0.36	0.036	1.7	
	12				62	9	0.27	0.037	1.8	4.5

[0055] (Example 1 of a comparison) The coat which consists of a sample shown in Table 4 was made to form in a base material front face with vacuum arc discharge vacuum deposition. The diffraction peak of an X-ray is the diffraction which made CuK alpha rays the incidence X-ray, and measured the peak intensity ratio (I (111)/I (200)) from this peak.

[0056] Coefficient of friction of the obtained hard anodic oxidation coatings, abrasion loss, and the rate of torque reduction were measured by the above-mentioned approach. In addition, "/" of "CrN/TiN" shows the same semantics as the above in the column of the sample of Table 1.

[0057]

[Table 4]

Table 1								
比較例	試料	硬質被膜			摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		試料種類・構造	ピーク強度比	粒径又は1層の厚み (nm)	大気中	油中		
1	1	SUS304c			0.6	0.08	10	0
	2	TiN			0.5	0.05	2.5	
	3	CrN			0.45	0.04	2.5	3.5
	4	VN			0.47	0.05	2.5	
	5	CrN/TiN	0.5	1/1	0.42	0.038	2	3.8
	6	CrN/AlN	0.7	1/1	0.43	0.036	2	3.6

[0058] (Example 4) As a raw material metal, the metal shown in Table 5 and 6 was used, and hard anodic oxidation coatings were formed in the base material front face with vacuum arc discharge vacuum deposition. The hard anodic oxidation coatings at this time are the coat which vapor-deposited the alloy of two sorts of raw material metals, and one sort of remaining raw material metals by turns, and formed the layered product, the coat which vapor-deposited three

THIS PAGE BLANK (USPTO)

sorts of raw material metals by turns, and formed the layered product, or a coat which vapor-deposited three sorts of raw material metals to coincidence mostly, and formed granular complex. The thickness of the whole layered product is as being shown in Table 1. In addition, the column of the coat structure of Table 5 and 6 shows that "N/AlN (Cr+Ti)" is the layered product of the nitride of the alloy of Cr and Ti, and AlN. "CrN/TiN/AlN", and "CrN, TiN, AlN" are the same semantics as the above.

[0059] The diffraction peak of an X-ray is the diffraction which made CuK alpha rays the incidence X-ray, and measured half peak width to particle size for the peak intensity ratio (I (111)/I (200)) from this peak.

[0060] Coefficient of friction of the obtained hard anodic oxidation coatings, abrasion loss, and the rate of torque reduction were measured by the above-mentioned approach.

[0061]

[Table 5]

Table 5]

実施例	試料	硬質被膜						摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	H-7 強度比	1 層の厚み (nm)	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	水中		
4	1	Cr+Ti+Al	(Cr+Ti)N / AlN	3.4	4/2	2	6	0.38	0.031	1.2	4.8
	2				50/20	10	3	0.36	0.03	1	
	3		(Al+Ti)N / CrN	3.6	2/2	2	8	0.36	0.032	1.1	5
	4				50/50	13	7	0.33	0.028	1.6	
	5		(Al+Cr)N / TiN	3.5	2/6	2	10	0.34	0.033	1.3	4.6
	6				50/50	15	6	0.39	0.034	1.7	4.7
	7		CrN/TiN / AlN	4	2/2/2	2	5	0.31	0.036	1	
	8				30/25 / 4	15	4	0.3	0.035	1.6	5
	9		CrN, TiN, AlN	3.8		30	4	0.29	0.03	1.3	4.7
	10	Cr+Ti+V	(Cr+Ti)N / VN	3.3	5/2	2	3	0.37	0.036	1.5	4.5
	11				30/30	13	5	0.36	0.037	1.2	
	12		(Ti+V)N / CrN	3.2	6/6	2	6	0.33	0.035	1	
	13				25/50	12	10	0.36	0.037	1.5	4.4
	14		(Cr+V)N / TiN	3.7	3/2	2	8	0.35	0.034	1.6	4.3
	15				25/50	15	9	0.34	0.035	1.3	
	16		CrN/TiN / VN	4	2/2/2	2	2	0.36	0.031	1.4	
	17				30/30 / 20	16	5	0.38	0.034	1.2	4.7
	18		CrN, TiN, VN	3.8		30	6	0.33	0.032	1.7	4.6

[0062]

[Table 6]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例	試料	硬質被膜					摩擦係数		摩耗量	トルク低減率 (%)
		原料金属	被膜構造	ピーク強度比	1層の厚み (nm)	粒径 (nm)	全体の膜厚 (μm)	大気中	油中	
4	19	Ti+V+Al	(Al+Ti)N/VN	4.2	4/2	2	3	0.32	0.037	1.8
	20				50/50	20	8	0.31	0.036	1
	21		(Ti+V)N/AlN	3.8	2/2	2	6	0.32	0.034	1.6
	22				50/50	17	5	0.32	0.032	1.6
	23		(Al+V)N/TiN	3.4	4/5	2	10	0.33	0.033	1.4
	24				25/30	18	7	0.36	0.035	1.3
	25		AlN/TiN/VN	3.6	2/2/2	2	8	0.36	0.034	1.2
	26				35/25/20	16	9	0.37	0.032	1
	27		AlN, TiN, VN	4		30	6	0.34	0.031	1

[0063] a result -- any -- while coefficient of friction decreased and abrasion loss decreased compared with the example of a comparison, the rate of torque reduction of an example improved. From improvement in the rate of torque reduction, it can be judged that printing-proof nature and oxidation resistance improved. Moreover, since abrasion loss decreased, it can be judged that abrasion resistance improved.

[0064]

[Effect of the Invention] each property of the abrasion resistance which discovers a sliding property since the complex which compounded at least two sorts of four sorts of predetermined metal nitrides is used according to this invention, printing-proof nature, oxidation resistance, and coefficient of friction -- while the outstanding above-mentioned property which each metal nitride simple substance which constitutes complex has expresses, when improvement in the above-mentioned property as which a metal nitride simple substance was not enough combines each metal nitride, it is seen inside. For this reason, abrasion resistance, printing-proof nature, and oxidation resistance can be raised. Moreover, if it is the value of the predetermined range of the above [intensity ratio $I(111)/I(200)$], since the orientation to the field (111) of a coat will improve, reduction of coefficient of friction can be aimed at. For this reason, a sliding property can be raised as a whole.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

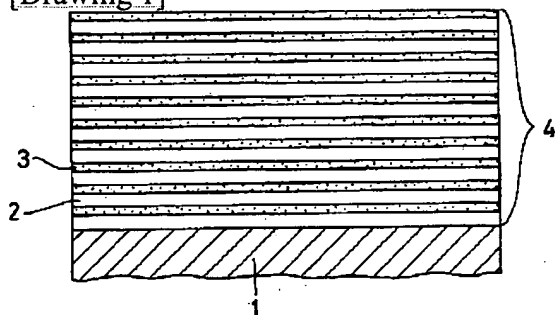
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

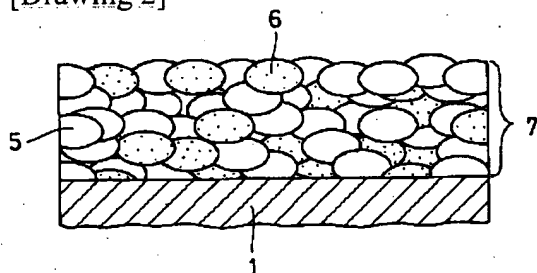
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)